# 日 JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03

RECEIVED

0 4 DEC 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 WIPO

PCT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2003年 3月25日

出 願 Application Number:

特願2003-083035

[ST. 10/C]:

[]P2003-083035]

出 人 Applicant(s):

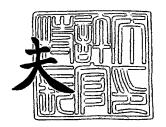
高砂香料工業株式会社

4000

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN **COMPLIANCE WITH** RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月21日



【書類名】

特許願

【整理番号】

PA624311

【提出日】

平成15年 3月25日

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業

株式会社 総合研究所内

【氏名】

伊藤 央徳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業

株式会社 総合研究所内

【氏名】

中山 裕治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業

株式会社 総合研究所内

【氏名】

松嶋 義正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目4番11号 高砂香料工業

株式会社 総合研究所内

【氏名】

堀 容嗣

【特許出願人】

【識別番号】

000169466

【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐伯 憲生

【電話番号】 03-5205-2521

# 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

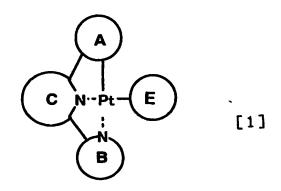
【発明の名称】

白金錯体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式[1]

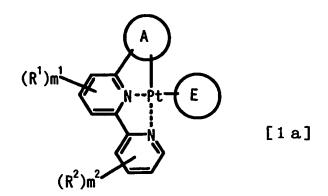
【化1】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環A及び環Eは、それぞれ独立して、置換基を有して いてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、 環Aと環C、環Cと環B、又は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合 環を形成していてもよい。また、環A、環B、又は/及び環Cが置換基を有する 場合、該置換基が、金属を配位又は結合し得る置換基であれば、該置換基中の配 位又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。) で表される白金錯体。

【請求項2】 下記一般式[1a]

【化2】



(式中、環A及び環Eは前記と同じ。 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立して、アル キル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、 アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミ ノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシ カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基 、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホ ニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリール チオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、 リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、ス ルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラ ジノ基、複素環式基又はトリ置換シリル基を示す。また、 $R^1$ と $R^2$ とが一緒に なって縮合環構造を形成していてもよく、R $^1$ と環A、R $^1$ とR $^2$ と環Aとが一 緒になって縮合環を形成していてもよい。 $m^1$ 及び $m^2$ は、それぞれ置換基 $R^1$ 及び $R^2$ の数を示し、 $m^1$ は $0\sim3$ の整数を、また、 $m^2$ は $0\sim4$ の整数をそれ ぞれ示す。また、 $m^1$ 、 $m^2$ が2以上の整数の場合、複数の $R^1$ 、複数の $R^2$ は それぞれ互いに同じであっても異なっていてもよく、また、 $R^1$ 同士又は/及び  $R^2$ 同士が一緒になって縮合環を形成していてもよい。更に、 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は /及び環Aにおける置換基が、金属を配位し得る、又は金属と結合し得る置換基 である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結合可能な原子で金属原子を配 位又は結合していてもよい。)

で表される請求項1に記載の白金錯体。

【請求項3】 下記一般式[1b]

【化3】

$$(R^{3})m^{3}$$

$$(R^{1})m^{1}$$

$$(R^{2})m^{2}$$

$$(R^{2})m^{2}$$

$$(R^{2})m^{2}$$

$$(R^{3})m^{4}$$

$$(R^{4})m^{4}$$

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、置換基を有していて もよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示す。 R 1 及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキ ル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキ ルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル 基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリー ルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバ モイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニ ル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカ プト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒド ロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、複素環式基又はトリ置換シリル基 を示す。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、又は $\angle$ 及びR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが一緒 になって縮合環構造を形成していてもよい。 $m^1$ 、 $m^2$ 、 $m^3$ 及び $m^4$ は、それ ぞれ置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の数を示し、 $m^1$ は $0 \sim 3$ の整数を、 $m^2$ 及 $V_m$ 3は0~4の整数を、また、m4は0~5の整数をそれぞれ示す。また、 m<sup>1</sup>、m<sup>2</sup>、m<sup>3</sup>、m<sup>4</sup>が2以上の整数の場合、複数のR<sup>1</sup>、複数のR<sup>2</sup>、複数 のR3及び複数のR4はそれぞれ互いに同じであっても異なっていてもよく、ま

た、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士又は/及びR<sup>4</sup>同士が一緒になって縮合環を 形成していてもよい。更に、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、又は/及びR<sup>3</sup>が金属を配位し得る、 又は金属と結合し得る置換基である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結 合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。) で表される請求項1又は2に記載の白金錯体。

【請求項4】 一般式[2]

【化4】

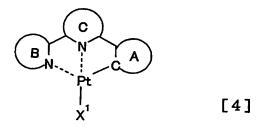
$$\begin{array}{c|c}
 & x^1 \\
 & x_1
\end{array}$$

(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 $X^1$ はハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と、一般式 [3]

## 【化5】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環Aは、置換基を有していてもよいアリール基又は置 換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、環Aと環C、環Cと環B、又 は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させて、一般式[4] 【化6】



(式中、環A、環B、 $環C及びX^1$ は前記と同じ。)で表される白金錯体とし、 次いでこれに、一般式 [5]

$$EMgX^2$$
 [5]

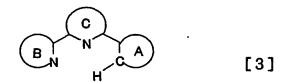
(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させることを特徴とする、請求項1に記載の白金錯体の製造法。

【請求項5】 一般式[6]

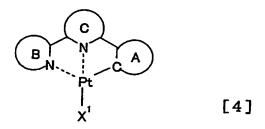
$$M_2 P t X^3_4$$
 [6]

(式中、Mはアルカリ金属原子を示し、 $X^3$ はハロゲン原子を示す。)で表される白金化合物と、一般式 [3]

### 【化7】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環Aは、置換基を有していてもよいアリール基又は置 換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、環Aと環C、環Cと環B、又 は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させて、一般式[4] 【化8】



(式中、環A、環B、環C及び $X^1$ は前記と同じ。)で表される白金錯体とし、 次いでこれに、一般式 [5]

$$EMgX^2$$
 [5]

(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させることを特徴とする、請求項1に記載の白金錯体の製造法。

【請求項6】 一般式[2]

[11:9]

$$\begin{array}{c|c}
 & X^1 \\
\hline
 & X^1
\end{array}$$

(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 $X^1$ はハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体に、一般式 [5]

$$EMgX^2$$
 [5]

(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、 $X^2$ はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させ、次いでこれに一般式 [3]



$$\begin{array}{c|c}
 & C \\
\hline
B & N \\
\hline
 & C \\
 & C \\
\hline
 & C \\
 & C \\
 & C \\
\hline
 & C \\
 & C \\$$

(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環Aは、置換基を有していてもよいアリール基又は置 換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、環Aと環C、環Cと環B、又 は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物を反応させることを特徴とする、請求項1に記載の白金錯体の 製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料として有用な新規白金錯体に関する。本発明の白金錯体は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる新規発光材料として有用である。

[0002]

#### 【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光素子(以下、有機EL素子という。)は、低電圧で高輝度の発光を得ることが出来る為、有望な表示素子として注目されており、例えば有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている。この発光素子は蛍光材料であるトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体(以下、Alqとする)を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料(例えばアミン化合物など)と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

発光素子特性向上の手段として、有機EL素子発光層に蛍光材料の他にリン光 材料を利用することも提案されている。一般にリン光の発光過程は、基底状態か ら励起状態に分子が励起され、続いて一重項励起状態から三重項励起状態へ項間 交差と呼ばれる無放射遷移が起こる過程である。リン光は三重項状態から基底状 態のルミネッセンスを示す。有機リン光物質の一重項状態と三重項状態とを利用 すれば、高い発光効率が達成されると予想される。このことは有機EL素子の長 寿命化にも寄与するものと考えられる。

上記リン光材料として、オルトメタル化イリジウム錯体であるトリス(2-7ェニルピリジン)イリジウム錯体( $Ir(ppy)_3$ )からのリン光を利用した緑色発光素子が報告されている(非特許文献 1 参照)。

#### [0003]

白金錯体を用いた発光素子に着目してみると、ビス(2-フェニルピリジン)白金錯体Pt(ppy)2やその類縁体が報告されている。

また、発光についての記載はないが白金錯体の合成例として、1,3-ジ(2-ピリジル)フェニル白金クロライド・2水和物が合成された報告がある(非特許文献2参照)。

# [0004]

また、近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、パルプ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、有機発光素子用材料等に蛍光を有する物質が種々用いられ、その需要が高まっており、新たな発光材料の開発が望まれていた。

一方、有機発光素子において、高輝度発光を実現しているものは、有機物質を 真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面 積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗 布方式で作製した素子では特に発光効率の点において蒸着方式で作製した素子に 劣っており、このような点からも新規発光材料の開発が望まれていた。

# [0005]

### 【非特許文献1】

Applied Physics Letters, <u>75</u>, 4 (19 99)

#### 【非特許文献2】

Organometallics 1999, <u>18</u>, 3337—33 41

[0006]

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した如き現状に鑑みなされたもので、例えば発光素子用材料等として有用な、発光特性及び発光効率が極めて良好な新規白金錯体とその製造法を提供することを目的とする。

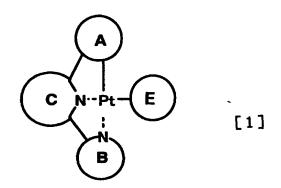
[0007]

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、新規なオルトメタル化白金錯体が優れた発光特性及び発光効率を有することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、下記一般式 [1]

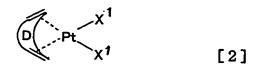
#### 【化11】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環A及び環Eは、それぞれ独立して、置換基を有して いてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、 環Aと環C、環Cと環B、又は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合 環を形成していてもよい。また、環A、環B、又は/及び環Cが置換基を有する 場合、該置換基が、金属を配位又は結合し得る置換基であれば、該置換基中の配 位又は結合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。) で表される白金錯体に関する。 [0008]

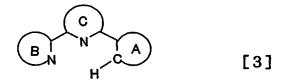
また、本発明は、一般式[2]

【化12】



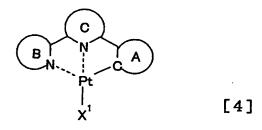
(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 $X^1$ はハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と、一般式  $\begin{bmatrix} 3 \end{bmatrix}$ 

# 【化13】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環Aは、置換基を有していてもよいアリール基又は置 換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、環Aと環C、環Cと環B、又 は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させて、一般式 [4]

# 【化14】



(式中、環A、環B、 $環C及び<math>X^1$ は前記と同じ。)で表される白金錯体とし、 次いでこれに、一般式 [5]

$$EMgX^2$$

[5]

(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させることを特徴とする、上記白金錯体の製造法に関する。

[0009]

更に、本発明は、一般式 [6]

$$M_2$$
 P t  $X_{4}$ 

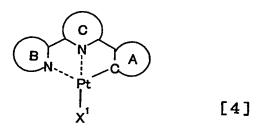
[6]

(式中、Mはアルカリ金属原子を示し、 $X^3$ はハロゲン原子を示す。)で表される白金化合物と、一般式 [3]

## 【化15】

(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環Aは、置換基を有していてもよいアリール基又は置 換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、環Aと環C、環Cと環B、又 は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物とを反応させて、一般式 [4]

## 【化16】



(式中、環A、環B、環C及びX<sup>1</sup>は前記と同じ。)で表される白金錯体とし、 次いでこれに、一般式 [5]

EMgX<sup>2</sup>

[5]

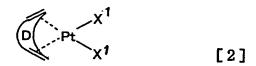
(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよ

い芳香族複素環式基を示し、 $X^2$ はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させることを特徴とする、上記白金錯体の製造法に関する。

[0010]

更にまた、本発明は、一般式[2]

【化17】



(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 $X^1$ はハロゲン原子を示す。) で表される白金ジエン錯体に、一般式 [5]

$$EMgX^2$$
 [5]

(式中、Eは置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬を作用させ、次いでこれに一般式[3]

### 【化18】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環Aは、置換基を有していてもよいアリール基又は置 換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示し、環Aと環C、環Cと環B、又 は/及び環Aと環Cと環Bとが互いに結合して縮合環を形成していてもよい。) で表される化合物を反応させることを特徴とする、上記白金錯体の製造法に関す る。

### [0011]

# 【発明の実施の形態】

以下、本発明の白金錯体について詳細に説明する。

本発明の上記一般式 [1] で表される白金錯体は、環A、環B及び環Cからなる三座配位子と環Eからなる一座配位子を有する白金錯体化合物である。

ここで、環B及び環Cは、窒素原子で白金原子に配位する環であり、環Aは、 炭素原子で白金原子に結合する環基である。

当該白金錯体は、オルソメタル化白金錯体である。

なお、オルソメタル化錯体 (Orthometalated Complexes) とは、例えば、山本明夫著、「有機金属化学-基礎と応用ー」、第150~232頁、裳華房社、1982年発行や、エイチ、ヤーシン著、「配位化合物の光化学及び光物理学」(H.Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of coordination Compounds」)、第71-77頁、第135-146頁、スプリンガーーベーラグ(Spring er-Verlag)社、1987年発行などに記載されている化合物群の総称である。

### [0012]

上記一般式 [1]、 [3] 及び [4] において、環B及び環Cで示される置換 基を有していてもよい含窒素芳香族複素環としては、夫々独立して、含窒素芳香 族複素環、置換含窒素芳香族複素環が挙げられる。

含窒素芳香族複素環は、例えば、炭素数2~15で、少なくとも1個の窒素原子を異種原子として有する複素環式基であり、更に1個~3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を有してもよい。また、前記含窒素芳香族複素環は、5~8員、好ましくは5又は6員の単環の含窒素芳香族複素環、多環又は縮合環の含窒素芳香族複素環である。

含窒素芳香族複素環の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、 ピラジン環、ピリダジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、 チアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、 キナゾール環、ナフチリジン環、シンノリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾ オキサゾール環、ベンゾチアゾール環等が挙げられる。

### [0013]

置換含窒素芳香族複素環としては、上記含窒素芳香族複素環の少なくとも1個 の水素原子が置換基で置換された含窒素芳香族複素環が挙げられる。置換基とし ては、炭化水素基、置換炭化水素基、脂肪族複素環基、置換脂肪族複素環基、芳 香族複素環基、置換芳香族複素環基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、置換アラルキルオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、置換ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオ・シ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、ハロゲン原子、アルキレンジオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキサム酸基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、置換スルファモイル基、カルバモイル基、置換カルバモイル基、スルホニル基、スルフィノ基、スルフィニル基、ウレイド基、置換ウレイド基、メルカプト基、リン酸アミド基、置換シリル基等が挙げられる。

### [0014]

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ア リール基、アラルキル基等が挙げられる。

アルキル基としては、直鎖状でも、分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1~15、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、nープロピル基、2ープロピル基、nーブチル基、2ープチル基、イソブチル基、tertーブチル基、nーペンチル基、2ーペンチル基、tertーペンチル基、2ーメチルブチル基、3ーメチルブチル基、2・ジメチルプロピル基、nーヘキシル基、2ーヘキシル基、3・ハキシル基、tertーヘキシル基、2・メチルペンチル基、3・メチルペンチル基、4・メチルペンチル基、2・メチルペンチル基、3・メチルペンチル基、4・メチルペンチル基、2・メチルペンタン・3・イル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2~15、 好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6のアルケニル基が挙げ られ、具体的にはエテニル基、プロペニル基、1ーブテニル基、ペンテニル基、 ヘキセニル基等が挙げられる。

アルキニル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば炭素数2~15、

好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6のアルキニル基が挙げられ、具体的にはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えば炭素数6~14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、前記アルキル基の少なくとも1個の水素原子が前記アリール基で置換された基が挙げられ、例えば炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、具体的にはベンジル基、2-フェネチル基、1-フェニルプロピル基、3-ナフチルプロピル基等が挙げられる。

### [0015]

脂肪族複素環基としては、例えば、炭素数2~14で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環の脂肪族複素環基、多環又は縮合環の脂肪族複素環基が挙げられる。脂肪族複素環基の具体例としては、例えば、ピロリジルー2ーオン基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数2~15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環式へテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、ピラブリル基、イミダブリル基、オキサブリル基、チアブリル基、ベンブフリル基、ベンブチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナブリル基、ナフチリジル基、シンノリル基、ベンブイミダブリル基、ベンブオキサブリル基、ベンブチアブリル基等が挙げられる。

### [0016]

アルコキシ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数1~6のアルコキシ基が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、 n ープロポキシ基、 2 ープトキシ基、 イソブ

トキシ基、tertーブトキシ基、nーペンチルオキシ基、2ーメチルブトキシ基、3ーメチルブトキシ基、2,2ージメチルプロピルオキシ基、nーヘキシルオキシ基、2ーメチルペンチルオキシ基、3ーメチルペンチルオキシ基、4ーメチルペンチルオキシ基、5ーメチルペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、例えば炭素数 $6\sim14$ のアリールオキシ基が挙げられ、具体的にはフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントリルオキシ基等が挙げられる。

アラルキルオキシ基としては、例えば炭素数7~12のアラルキルオキシ基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、1-フェニルプロポキシ基、2-フェニルプロポキシ基、3-フェニルプロポキシ基、1-フェニルブトキシ基、2-フェニルブトキシ基、3-フェニルブトキシ基、4-フェニルブトキシ基、1-フェニルベンチルオキシ基、2-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペンチルオキシ基、3-フェニルペンチルオキシ基、5-フェニルペンチルオキシ基、1-フェニルペキシルオキシ基、2-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、3-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基、5-フェニルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ヘテロアリールオキシ基としては、例えば、異種原子として少なくとも1個、 好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる 、炭素数2~14のヘテロアリールオキシ基が挙げられ、具体的には、2ーピリ ジルオキシ基、2ーピラジルオキシ基、2ーピリミジルオキシ基、2ーキノリル オキシ基等が挙げられる。

#### [0017]

アルコキシカルボニル基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば炭素数2~19のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、nープロポキシカルボニル基、2ープロポキシカルボニル基、nーブトキシカルボニル基、tertーブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、2ーエ

チルヘキシルオキシカルボニル基、ラウリルオキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アリールオキシカルボニル基としては、例えば炭素数7~20のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば炭素数8~15のアラルキルオキシカルボニル基が挙げられ、具体的にはベンジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル基、9-フルオレニルメチルオキシカルボニル等が挙げられる。

アシル基としては、直鎖状でも分岐状でもよい、例えば、脂肪酸カルボン酸、 芳香族カルボン酸等のカルボン酸由来の炭素数1~18のアシル基が挙げられ、 具体的にはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル 基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、ステアロイル基、ベンゾ イル基等が挙げられる。

アシルオキシ基としては、カルボン酸由来の例えば炭素数2~18のアシルオキシ基が挙げられ、具体的にはアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

#### [0018]

アルキルチオ基としては、直鎖状でも分岐状でも或いは環状でもよい、例えば 炭素数1~6のアルキルチオ基が挙げられ、具体的にはメチルチオ基、エチルチ オ基、nープロピルチオ基、2ープロピルチオ基、nーブチルチオ基、2ーブチ ルチオ基、イソブチルチオ基、tertーブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキ シルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。

アリールチオ基としては、例えば炭素数6~14のアリールチオ基が挙げられ 、具体的にはフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アラルキルチオ基としては、例えば炭素数7~12のアラルキルチオ基が挙げ られ、具体的にはベンジルチオ基、2-フェネチルチオ基等が挙げられる。 ヘテロアリールチオ基としては、例えば、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、 炭素数2~14のヘテロアリールチオ基が挙げられ、具体的には、例えば4ーピリジルチオ基、2ーベンズイミダゾリルチオ基、2ーベンズオキサゾリルチオ基、2ーベンズチアゾリルチオ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙 げられる。

アルキレンジオキシ基としては、例えば炭素数1~3のアルキレンジオキシ基が挙げられ、具体的にはメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基等が挙げられる。

#### [0019]

置換炭化水素基としては、例えば、置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基、置換アリール基、置換アラルキル基等が挙げられる。

置換アルキル基としては、上記アルキル基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基又は置換アミノ基等の置換基で置換されたアルキル基が挙げられる。アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。ハロゲン原子で置換されたアルキル基、即ちハロゲン化アルキル基としては、上記アルキル基の少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子によりハロゲン化(例えばフッ素化、塩素化、臭素化、ヨウ素化等)された炭素数1~15、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のハロゲン化アルキル基が挙げられ、具体的にはクロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、2~クロロエチル基、3~プロモプロピル基、3、3、3~トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアリール基、上記アリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアリール基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換ア

ミノ基及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は 、後述する置換アミノ基と同じである。アルキル基で置換されたアリール基の具 体例としては、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

置換アラルキル基としては、上記アラルキル基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアラルキル基、上記アラルキル基中のアリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアラルキル基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及び置換アミノ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

#### [0020]

置換脂肪族複素環基としては、上記脂肪族複素環基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換された脂肪族複素環基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じである。

置換芳香族複素環基としては、上記芳香族複素環基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基で置換された芳香族複素環基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じである。

#### [0021]

置換アルコキシ基としては、上記アルコキシ基の少なくとも1個の水素原子が アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基又 は置換アミノ基等の置換基で置換されたアルコキシ基が挙げられる。アルキル基 、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子は、上記と同じであり 、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アリールオキシ基としては、上記アリールオキシ基の少なくとも1個の水 素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ア ミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアリールオキシ基、上記アリール オキシ基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等で置換されたアリ ールオキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基 、ハロゲン原子及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換ア ミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

置換アラルキルオキシ基としては、上記アラルキルオキシ基の少なくとも1個の水素原子がアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基等の置換基で置換されたアラルキルオキシ基、上記アラルキルオキシ基中のアリール基の隣接した2個の水素原子がアルキレンジオキシ基等の置換基で置換されたアラルキルオキシ基が挙げられる。アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びアルキレンジオキシ基は、上記と同じであり、また、置換アミノ基は、後述する置換アミノ基と同じである。

#### [0022]

置換アミノ基としては、アミノ基の1個又は2個の水素原子が保護基等の置換基で置換されたアミノ基が挙げられる。保護基としては、アミノ保護基として用いられるものであれば何れも使用可能であり、例えば「PROTECTIVE GROUPS IN O RGANIC SYNTHESIS Second Edition (JOHN WILEY & SONS, INC.)」にアミノ保護基として記載されているもの等が挙げられる。アミノ保護基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基及びアラルキルオキシカルボニル基は、上記と同じである。アルキル基で置換されたアミノ基、即ちアルキル置換アミノ基の具体例としては、Nーメチルアミノ基、N, Nージメチルアミノ基、N, Nージエチルアミノ基、N, Nージイソプロピルアミノ基、Nーシクロヘキシルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基が挙げられる。アリール基で置換されたアミノ基、即ちアリール置換アミノ基の具体例としては、Nーフェニルアミノ基、N, Nージフェニルアミノ基、Nーナフチルアミノ基、NーナフチルーNーフェニルアミノ基等のモノ又はジアリールアミノ基が挙げられる。アラルキル基で置換されたアミノ基、即ちアラルキル置換アミノ基の具体例としては、Nーベンジルアミ

ノ基、N, Nージベンジルアミノ基等のモノ又はジアラルキルアミノ基が挙げられる。アシル基で置換されたアミノ基、即ちアシルアミノ基の具体例としては、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ペンタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアルコキシカルボニルアミノ基の具体例としては、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、nープロポキシカルボニルアミノ基、nーブトキシカルボニルアミノ基、tertーブトキシカルボニルアミノ基、ペンチルオキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基、即ちアリールオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、アミノ基が挙げられ、具体的にはフェノキシカルボニルアミノ基、ナフチルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。アラルキルオキシカルボニルをごし換されたアミノ基、即ちアラルキルオキシカルボニルアミノ基の具体例としては、ベンジルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

# [0023]

スルホニルアミノ基としては、例えばR-SO<sub>2</sub>-NH-(Rは、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基等を示す。)で表される置換スルホニルアミノ基が挙げられる。前記Rで示されるアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基は、上記と同じである。スルホニルアミノ基の具体例としては、メタンスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

置換スルファモイル基としては、スルファモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたスルファモイル基が挙げられ、具体的にはNーメチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等が挙げられる

置換カルバモイル基としては、カルバモイル基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記で要といる。 リール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたカルバモイル基が挙げられ、具体的にはNーメチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等が挙げられる。

スルホニル基としては、例えば $R-SO_2-(R$ は、前記と同じ。)で表される置換スルホニル基が挙げられる。スルホニル基の具体例としては、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等が挙げられる。

スルフィニル基としては、例えばR-SO-(Rは、前記と同じ。)で表される置換スルフィニル基が挙げられる。スルフィニル基の具体例としては、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。

#### [0024]

置換ウレイド基としては、ウレイド基中のアミノ基の1個又は2個の水素原子及び/又はウレイド基中のイミノ基の1個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アラルキル基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたウレイド基が挙げられ、具体的にはNーメチルウレイド基、Nーフェニルウレイド基等が挙げられる。

リン酸アミド基としては、リン酸アミド基中のリン酸基の少なくとも1個の水 素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリ ール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換された置換 リン酸アミド基が挙げられ、具体的にはジエチルリン酸アミド基、フェニルリン 酸アミド基等が挙げられる。

置換シリル基としては、例えば、シリル基の3個の水素原子が上記アルキル基、上記置換アルキル基、上記アリール基、上記置換アリール基、上記アラルキル基、上記置換アラルキル基等の置換基で置換されたトリ置換シリル基が挙げられ、具体的にはトリメチルシリル基、tertーブチルジメチルシリル基、tertーブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

#### [0025]

これらの置換基の中でも、置換炭化水素基、置換脂肪族複素環基、置換芳香族

複素環基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基、置換アラルキルオキシ基、置換へテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルキレンジオキシ基、置換アミノ基、ヒドラジノ基、ヒドロキサム酸基、置換スルファモイル基、置換カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、置換ウレイド基、リン酸アミド基又は置換シリル基は、上記置換基の群から選ばれる基によって更に置換されていてもよい。

#### [0026]

一般式[1]、[3]及び[4]において、環Aは、炭素原子で白金原子に結合する環であり、単環でも多環でも或いは縮合環でもよく、また、環Cと縮合環を形成していても、環C及び環Bと縮合環を形成していてもよい。

一般式 [1]、 [3] 及び [4] において環Aで示される置換基を有していてもよいアリール基、及び一般式 [1] において環Eで示される置換基を有していてもよいアリール基、並びに一般式 [5] においてEで示される置換基を有していてもよいアリール基としては、アリール基、置換アリール基が挙げられ、また、置換基を有していてもよい芳香族複素環基としては、芳香族複素環基、置換芳香族複素環基が挙げられる。

アリール基としては、単環式でも多環式でも或いは縮合環式のアリール基でもよく、例えば炭素数6~14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも1個の水素原子が置換 基で置換されたアリール基が挙げられる。前記置換基としては、先に、環B,環 Cにおける置換基のところで詳述した置換基と同様の基が挙げられる。

芳香族複素環基としては、例えば、炭素数2~15で、異種原子として少なくとも1個、好ましくは1~3個の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等の異種原子を含んでいる、5~8員、好ましくは5又は6員の単環式へテロアリール基、多環式又は縮合環式のヘテロアリール基が挙げられ、具体的にはフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピラグル基、ピラブリル基、イ

ミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フタラジル基、キナゾリル基、ナフチリジル基、シンノリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

置換芳香族複素環基としては、上記芳香族複素環基の少なくとも1個の水素原子が置換基で置換された置換芳香族複素環基が挙げられる。前記置換基としては、先に、環B,環Cにおける置換基のところで詳述した置換基と同様の基が挙げられる。

#### [0027]

また、環C及び環Bが互いに結合して縮合環を形成する場合の該縮合環の具体例としては、例えば、1,10-フェナンスロリン環、4,5-ジアザフルオレン-9-オン環等が挙げられる。

更に、環A及び環Cが結合して縮合環を形成する場合の該縮合環の具体例としては、例えば、1,7-フェナンスロリン環、7,8-ベンゾキノリン環等が挙げられる。

なお、環A、環C及び環Bの三つの環が互いに結合して縮合環を形成していて もよい。

### [0028]

一般式 [2] 及び [4] において、 $X^1$ で示されるハロゲン原子、及び一般式 [5] において、 $X^2$ で示されるハロゲン原子、並びに一般式 [6] において、 $X^3$ で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子等が挙げられる。

なお、一般式 [2] において、 $X^1$ で示される 2 個のハロゲン原子は、同じであっても異なっていても良いが、同一のハロゲン原子が好ましい。

また、一般式 [5] において、 $X^2$ で示されるハロゲン原子としては、臭素原子及び沃素原子がより好ましい。

#### [0029]

一般式 [2] において、Dで示される非共役ジエン化合物としては、環状でも 非環状でもよく、非共役ジエン化合物が環状非共役ジエン化合物である場合には 、単環状、多環状、縮合環状、架橋環状の何れであってもよい。また、非共役ジエン化合物は、置換基で置換された非共役ジエン化合物、即ち置換非共役ジエン化合物でもよい。前記置換基は、本発明の製造法に悪影響を与えない置換基であれば特に限定されないが、該置換基としては、上記一般式 [1]、 [3] 及び [4] の環B及び環Cの置換基として述べた置換基と同様の基が挙げられる。これら非共役ジエン化合物の具体例としては、例えば、1,5ーシクロオクタジエン、ビシクロ [2,2,1] ヘプター2,5ージエン、1,5ーヘキサジエン等が挙げられる。

### [0030]

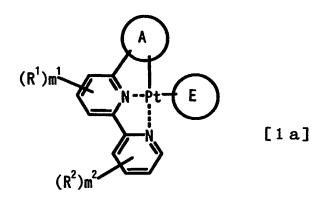
一般式[6]において、Mで示されるアルカリ金属原子としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。

一般式 [6] で表される白金化合物の具体例としては、例えば、テトラクロロ白金酸カリウム、テトラブロモ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム等が挙げられる。

# [0031]

一般式[1]で表される白金錯体の好ましい例としては、例えば、下記一般式 [1a]で表されるオルソメタル化白金錯体等が挙げられる。

### 【化19】



(式中、環A及び環Eは前記と同じ。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミ

ノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシ カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基 、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホ ニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリール チオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、 リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、ス ルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラ ジノ基、複素環式基又はトリ置換シリル基を示す。また、 $R^1$  と  $R^2$  とが一緒に なって縮合環構造を形成していてもよく、 $R^1$ と環A、 $R^1$ と $R^2$ とRAとが一 緒になって縮合環を形成していてもよい。 $m^1$ 及び $m^2$ は、それぞれ置換基 $R^1$ 及び $R^2$ の数を示し、 $m^1$ は $0\sim3$ の整数を、また、 $m^2$ は $0\sim4$ の整数をそれ ぞれ示す。また、 $m^1$ 、 $m^2$ が2以上の整数の場合、複数の $R^1$ 、複数の $R^2$ は それぞれ互いに同じであっても異なっていてもよく、また、 $R^1$ 同士又は/及び  $R^2$  同士が一緒になって縮合環を形成していてもよい。更に、 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は /及び環Aにおける置換基が、金属を配位し得る、又は金属と結合し得る置換基 である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結合可能な原子で金属原子を配 位又は結合していてもよい。)

#### [0032]

一般式  $[1\ a]$  において、 $R^1$ 、 $R^2$ で示される各種置換基の定義及び具体例は、先に、一般式 [1]、 [3] 及び [4] の環B及び環Cの置換基の説明で述べたものと全く同じである。

#### [0033]

一般式[1]で表される白金錯体の更なる好ましい例としては、例えば、下記 一般式[1b]で表されるオルソメタル化白金錯体等が挙げられる。 【化20】

$$(R^{3})m^{3}$$

$$(R^{1})m^{1}$$

$$(R^{4})m^{4}$$

$$(R^{2})m^{2}$$

$$(R^{2})m^{2}$$

$$(R^{3})m^{4}$$

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、置換基を有していて もよいアリール基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示す。R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキ ル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキ ルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル 基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリー ルオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバ モイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニ ル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカ プト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒド ロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、複素環式基又はトリ置換シリル基 を示す。また、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、又は $\sqrt{2}$ 及びR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが一緒 になって縮合環構造を形成していてもよい。 $m^1$ 、 $m^2$ 、 $m^3$ 及び $m^4$ は、それ ぞれ置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の数を示し、 $m^1$ は $0\sim3$ の整数を、 $m^2$ 及 $\text{Um}^3$ は $0\sim4$ の整数を、また、 $\text{m}^4$ は $0\sim5$ の整数をそれぞれ示す。また、 m<sup>1</sup>、m<sup>2</sup>、m<sup>3</sup>、m<sup>4</sup>が2以上の整数の場合、複数のR<sup>1</sup>、複数のR<sup>2</sup>、複数 のR3及び複数のR4はそれぞれ互いに同じであっても異なっていてもよく、ま た、R<sup>1</sup>同士、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士又は/及びR<sup>4</sup>同士が一緒になって縮合環を 形成していてもよい。更に、 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は/及び $R^3$ が金属を配位し得る、

又は金属と結合し得る置換基である場合には、該置換基中の配位可能な、又は結 合可能な原子で金属原子を配位又は結合していてもよい。)

### [0034]

一般式  $[1\ b]$  において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ で示される各種置換基の定義及び具体例は、先に、一般式 [1]、[3]及び [4]の環B及び環Cの置換基の説明で述べたものと全く同じである。

# [0035]

本発明の一般式 [1] で表される白金錯体の好ましい具体例としては、例えば、下記  $(1-1) \sim (1-15)$  で表される白金錯体等が挙げられる。

# 【化21】

[0036]

本発明の白金錯体は、例えば、下記製造法1~3などにより製造し得る。

# [製造法1]

前記一般式 [2] で表される白金ジエン錯体、例えばジクロロ(1,5-ヘキサジエン)白金と、前記一般式 [3] で表される化合物、例えば、6-フェニル

#### [0037]

### [製造法2]

前記一般式 [6] で表される白金化合物、例えば、テトラクロロ白金酸カリウムと、前記一般式 [3] で表される化合物、例えば、6-7ェニルー2, 2, 2 ビピリジンとを、例えば酢酸等の溶媒中、反応温度 50  $\mathbb{C}$   $\sim$  150  $\mathbb{C}$  、好ましくは 80  $\mathbb{C}$   $\sim$  120  $\mathbb{C}$  で、1 時間  $\sim$  数日間、好ましくは 2 時間  $\sim$  2 日間反応させることにより、一般式 [4] で表される白金錯体、例えばクロロ(6-7ェニルー2, 2, - ビピリジン)白金を得る。次いで、これに上記製造法 1 と同様にして前記一般式 [5] で表されるグリニャール試薬を反応させれば、本発明化合物、例えば [6-7ェニルー2, 2, - ビピリジナト((1)0 (1)0 (1)1 (1)2 (1)3 を得ることができる。これらの反応も、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

#### [0038]

#### 「製造法3]

前記一般式 [2] で表される白金ジエン錯体、例えばジクロロ(1,5ーシクロオクタジエン)白金に、前記一般式 [5] で表されるグリニャール試薬、例えばフェニルマグネシウムブロミドを反応温度0~100℃、好ましくは20~80℃で30分~4時間、好ましくは1~3時間反応させて、クロロ(アリール)(1,5ーシクロオクタジエン)白金を得、次いで、この得られた化合物を、前

記一般式 [3] で表される化合物、例えば、6-フェニル-2, 2'ービピリジンと反応温度30~200℃、好ましくは80℃~110℃で2時間~5日間、好ましくは18時間~3日間攪拌反応させることにより本発明化合物を製造することが出来る。これらの反応も、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

#### [0039]

なお、前記一般式 [2] で表される白金ジエン錯体は、例えば、テトラクロロ白金酸カリウムのような白金化合物と例えば、1, 5-ヘキサジエンや1, 5-シクロオクタジエンのようなジエン類とを例えば酢酸、2-エトキシエタノール、アセトニトリル等の溶媒中、反応温度50  $\mathbb{C}$   $\sim$  140  $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$ 

ここで用いられる原料の白金化合物としては、テトラクロロ白金酸カリウムの他に、テトラブロモ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウム等も挙げられ、また、これらの水和物を用いても良い。また、反応溶剤としては酢酸、2-エトキシエタノール、アセトニトリル等が用いられるが、これらの溶剤に水を加えて含水溶媒として反応させてもよい。

### [0040]

本発明の白金錯体は、例えば、発光素子の発光材料や電荷輸送材料等として使用することが出来る。なお、代表的な発光素子としては有機EL素子を挙げることが出来る。

#### [0041]

#### 【実施例】

以下、実施例及び参考例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例、参考例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例中において物性の測定に用いた装置は以下の通りである。

- 1) <sup>1</sup> H-NMRスペクトル: DRX-500型装置(ブルカー社製)
   内部標準物質:テトラメチルシラン
- 2) 吸収スペクトル解析: V-550 (JASCO製)
- 3) 発光スペクトル解析: F-4500 (日立製)

## [0042]

実施例 1 [6-フェニルー2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)]フェニル白金(II) (例示化合物 1-2) の合成

(1) [6-フェニルー2, 2'ービピリジナト(C, N, N)]塩化白金(II)の合成

## 【化22】

シュレンクフラスコに  $[(1, 2, 5, 6-\eta^4)-1, 5-\Lambda$ キサジエニル ] 二塩化白金 (II)  $(500\,\mathrm{mg}\,\mathrm{x}\,1.44\,\mathrm{mm}\,\mathrm{o}\,1)$  と6-7ェニルー2, 2 ' -ビピリジル  $(400\,\mathrm{mg}\,\mathrm{x}\,1.72\,\mathrm{mm}\,\mathrm{o}\,1)$  を仕込み、内部を窒素置換した。次いで、 $2-\mathrm{X}$ トキシエタノール  $(10\,\mathrm{mL})$  を加えて加熱し、 $80\,\mathrm{C}$ で2時間反応させた後、溶媒を減圧留去した。得られた赤橙色の残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン/メタノール=20/1)で精製し、次いでヘキサン/ジクロロメタンから再結晶して、目的物  $648\,\mathrm{mg}\,\mathrm{e}$  橙色の粉末として得た。 収率:97.4%。

 $1 \, \text{H-NMR} \, (\text{CD}_2 \, \text{Cl}_2) \, \delta$ : 7. 10 (dt, J=1.4, 7.5 Hz, 1H), 7. 16-7. 24 (m, 1H), 7. 38 (dd, J=1.4, 7.5 Hz, 1H), 7. 50-7. 65 (m, 3H), 7. 68 (ddd, J=1.3 Hz, 5.3, 7.9 Hz, 1H), 7. 88 (t, J=8.0 Hz, 1H), 7. 94 (dt, J=7.9, 0.9 Hz, 1H), 8. 09 (dt, J=1.6, 7.9 Hz, 1H), 9. 04-9. 09 (m, 1H) ppmo

[0043]

- (2) [6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)] フェニル白金
- (II) (例示化合物 1-2) の合成

【化23】

シュレンクフラスコに上記(1)で合成した [6-フェニルー2, 2'ービピリジナト(C, N, N)]塩化白金(II)(400 mg)を仕込み、減圧下加熱乾燥した後に窒素置換した。この中にテトラヒドロフラン4 mLを加え、次いでフェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液1.67mL(1.04mol/L、800mmol)を20℃で滴下した。内容物は暗赤色の溶液となり、更に攪拌すると徐々に橙色の沈殿が生じた。この懸濁液を室温で3時間攪拌した後に溶媒を40℃以下で減圧留去し、得られた赤色の残渣にジクロロメタン25mLを加え、10mLの水で洗浄した。分液した有機層を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)により精製した。カラムの分画を40℃以下で濃縮し、ヘキサンを加えて晶析を行った。結晶を濾取し、減圧乾燥して、本発明化合物(1-2)375mgを橙色の粉末として得た。収率:85.9%。

 $^{1}$  H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 6. 97-7. 19 (m, 6H), 7. 4 5-7. 49 (m, 2H), 7. 57-7. 60 (m, 1H), 7. 65 (dd, J=0. 5, 8. 2Hz, 1H), 7. 68 (dd, J=0. 5, 7. 9Hz, 1H), 7. 85 (t, J=8. 0Hz, 1H), 7. 95 (dt, J=8. 2, 0. 9Hz, 1H), 8. 03 (dt, J=1. 6, 7. 8Hz, 1H), 8. 53-8. 56 (m, 1H) ppm<sub>o</sub>

[0044]

実施例 2 [6-フェニルー2-(2-ピリジル) ピリジン (N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金 (II) (例示化合物 1-1) の合成

(1) ジクロロ(1,5-シクロオクタジエン)白金(II)の合成

【化24】

$$K_2PtCl_4 + \bigcirc \xrightarrow{AcOH, H_2O} PtCl_2(cod)$$

実験化学講座第4版(丸善),18巻,有機金属錯体,413頁を参考にして、テトラクロロ白金酸カリウム1.0gを16mLの蒸留水に溶解させ、これに1,5ーシクロオクタジエン1mL及び酢酸24mLを加えて90℃で30分間撹拌した。析出したクリーム色の固体を濾取し、水とメタノールで洗浄後、乾燥させて0.72gのクリーム色固体を得た。 収率:80.1%。

 $^{1}$  H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2. 47-2. 51 (m, 8H), 5. 23-5. 52 (m, 4H) ppm<sub>o</sub>

[0045]

(2) ペンタフルオロフェニル (1,5-シクロオクタジエン)塩化白金(II)の合成

【化25】

$$\underbrace{\mathsf{Pt}}_{\mathsf{Br}} \xrightarrow{\mathsf{Mg, THF}} \underbrace{\mathsf{PtCl}_2(\mathsf{cod})}_{\mathsf{F}} \underbrace{ \underbrace{\mathsf{Pt}}_{\mathsf{F}}}_{\mathsf{F}} \underbrace{ \underbrace{\mathsf{Pt}}_{$$

ペンタフルオロブロモベンゼン1.2 gのテトラヒドロフラン溶液70m1をマグネシウム0.11 gに滴下し、ペンタフルオロフェニルマグネシウムブロミドを合成した。これに上記(1)で得たジクロロ(1,5ーシクロオクタジエン)白金(II)を0.7 g添加し、20  $\mathbb{C}$ で2時間攪拌した。得られた黄色溶液に水を加えて反応を終了させ、クロロホルム抽出を行った。減圧濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/クロロホルム=1/1)により精製し、目的物0.784 gを白色固体として得た。 収率:82.8%。

 $^{1}$  H-NMR (CDC13)  $\delta$ : 2. 28-2. 45 (m, 4H), 2. 61 -2. 72 (m, 4H), 4. 87-5. 01 (m, 2H), 5. 87-5. 9 6 (m, 2H) ppm.

### [0046]

(3) [6-フェニルー2-(2-ピリジル) ピリジン(N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金(II) (例示化合物 1-1) の合成

## 【化26】

上記(2)と同様にして合成したペンタフルオロフェニル(1,5ーシクロオクタジエン)塩化白金(II)0.8g、6-フェニル-2-(2-ピリジル)ピリジン0.3g及び酢酸20mLを仕込み、80℃にて2日間攪拌した。得られたオレンジ色の溶液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:<math>1-1)にて精製して本発明化合物(1-1)0.485gをオレンジ色の固体として得た。 収率:51.7%。

 $1 \, H-NMR \, (DMSO-D_6) \, \delta : 6-6\,7-6. \, 8\,0 \, (m, \, 1\,H) \, , \, 6.$   $9\,7 \, (d\,t, \, J=1. \, 5, \, 7. \, 4\,H\,z) \, , \, 7. \, 0\,3 \, (d\,t, \, J=1. \, 3, \, 7. \, 3$   $H\,z) \, , \, 7. \, 6\,5 \, (d\,d, \, J=7. \, 7, \, 1. \, 4 \, H\,z) \, , \, 7. \, 6\,8-7. \, 7\,1$   $(m, \, 1\,H) \, , \, 8. \, 0\,4 \, (d, \, J=8. \, 0\,H\,z, \, 1\,H) \, , \, 8. \, 1\,8 \, (t, \, J=8. \, 0\,H\,z, \, 1\,H) \, , \, 8. \, 2\,5 \, (d\,d, \, J=8. \, 0, \, 0. \, 7\,H\,z) \, , \, 8. \, 3\,0-8$   $. \, 3\,3 \, (m, \, 2\,H) \, , \, 8. \, 5\,2 \, (d\,d, \, J=8. \, 6, \, 1. \, 1\,H\,z, \, 1\,H) \, p\,p\,m$ 

### [0047]

実施例3 [6-フェニルー2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)] フェニル白金(II) (例示化合物 1-2) の合成

(1) [6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)] 塩化白金(II

) の合成

【化27】

シュレンクフラスコにテトラクロロ白金酸カリウム(II) 1.0 g及び6-7ェニル-2, 2'-ビピリジル0.56 gを仕込み、これに酢酸 <math>10m1を加えて加熱し、80℃で、2日間反応させた。反応液を冷却し、得られた赤橙色の沈殿物を濾取し、水及びメタノールで洗浄後、乾燥して、目的物0.95 gを橙色の粉末として得た。 収率:71.4%。

 $\begin{array}{c} 1 \, \text{H-NMR} \, \, (\text{CD}_{\,2} \, \text{C} \, 1_{\,2}) \, \, \delta \, \colon \, 7. \, \, 1\, 0 \, \, (\text{d} \, \, \text{t} \, , \, \, \text{J} = 1. \, \, 4 \, , \, \, 7. \, \, 5\, \text{H} \\ z \, , \, 1 \, \text{H}) \, , \, \, 7. \, \, 1\, 6 - 7. \, \, 2\, 4 \, \, (\text{m}, \, 1\, \text{H}) \, , \, \, 7. \, \, 3\, 8 \, \, (\text{d} \, \, \text{d} \, , \, \, \text{J} = 1. \, \, 4 \, , \\ 7. \, \, 5 \, \text{H} \, z \, , \, \, 1\, \text{H}) \, , \, \, 7. \, \, 5\, 0 - 7. \, \, 6\, 5 \, \, (\text{m}, \, 3\, \text{H}) \, , \, \, 7. \, \, 6\, 8 \, \, (\text{d} \, \, \text{d} \, \, \text{d} \, \, , \, \, \text{J} \\ = 1. \, \, 3\, \text{H} \, z \, , \, \, 5. \, \, 3 \, , \, \, 7. \, \, 9\, \text{H} \, z \, , \, \, 1\, \text{H}) \, , \, \, 7. \, \, 8\, 8 \, \, (\text{t} \, , \, \, \text{J} = 8. \, \, 0\, \text{H} \, z \, , \\ 1\, \text{H}) \, , \, \, 7. \, \, 9\, 4 \, \, (\text{d} \, \text{t} \, , \, \, \text{J} = 7. \, \, 9 \, , \, \, 0. \, \, 9\, \text{H} \, z \, , \, \, 1\, \text{H}) \, , \, \, 8. \, \, 0\, 9 \, \, (\text{d} \, \, \text{t} \, , \, \, \text{J} = 1. \, \, 6 \, , \, 7. \, \, 9\, \text{H} \, z \, , \, \, 1\, \text{H}) \, , \, \, 9. \, \, 0\, 4 - 9. \, \, 0\, 9 \, \, (\text{m}, \, 1\, \text{H}) \, \, p\, p\, m_o \end{array}$ 

[0048]

- (2) [6-フェニル-2, 2'-ビピリジナト(C, N, N)] フェニル白金
- (II) (例示化合物 1-2) の合成

【化28】

シュレンクフラスコに上記(1)で得られた[6-フェニル-2, 2'ービピ

リジナト (C, N, N) ] 塩化白金 (II) 0.4g及びテトラヒドロフラン4m1を加え、次いでフェニルマグネシウムプロミドのテトラヒドロフラン溶液 (1.04mol/L) 1.7m1を窒素雰囲気下にて滴下した。20℃で3時間攪拌後、溶媒を減圧留去し、得られた残渣をジクロロメタン抽出した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタン)で精製して本発明化合物 (1-2) 370mgを橙色の粉末として得た。収率:84.8%。

#### [0049]

実施例 4 [6-(2-t)7+v)-2, 2'-l'リジナト(N, N, C)]ペン タフルオロフェニル白金(II) (例示化合物 1-12) の合成

(1) 6-(2-ナフチル)-2、2'-ビピリジルの合成

Chem. Ber., <u>109</u>, 3864-3868 (1976) 及びTetrahedoron Letter, <u>23</u>, 5291-5294 (1982) に準じて操作を行った。

内部を窒素置換したシュレンクフラスコに2-プロモナフタレン1. 5g及びジエチルエーテル30m1を仕込み、-50℃においてn-ブチルリチウムのへキサン溶液(1.6mo1/L)4.5m1をゆっくりと添加した。温度を保ったまま1時間攪拌し、更に温度を20℃まで上げて1時間攪拌した。続いて、2, 2, -ビピリジン0. 94gを加え、2時間攪拌した。溶液をジエチルエーテルで抽出して溶媒を溜去し、得られた油状物を過マンガン酸カリウム220mgのアセトン溶液600m1にて酸化した。溶液を濾過後減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n0、n1にで酸エチル=n1)により精製して目的物n0. n1、n2。収率:n3、n4、n3。

 $^{1}$  H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 7. 36-7. 39 (m, 1H), 7. 5 2-7. 56 (m, 2H), 7. 89-8. 02 (m, 6H), 8. 35 (dd, J=9.6, 1. 8Hz, 1H), 8. 44 (dd, J=6.4, 2. 1Hz, 1H), 8. 64 (t, J=0.9Hz, 1H), 8. 69-8. 72 (m, 2H) ppm<sub>o</sub>

[0050]

(2) [6-(2-ナフチル)-2, 2'-ピリジナト(N, N, C)]ペンタフ

ルオロフェニル白金(II)(例示化合物1-12)の合成

実施例2の(2)と同様にして合成したペンタフルオロフェニル(1,5ーシクロオクタジエン)塩化白金(II)0.23g及び上記(1)で得られた6ー(2ーナフチル)-2,2'ービピリジン0.59gに酢酸20mlを加え、80℃で2日間攪拌した。得られたオレンジ色の溶液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/クロロホルム=1/1)にて精製して本発明化合物(1-12)0.04gをオレンジ色の固体として得た。 収率:13.5%。

 $^{1}$  H-NMR (CDC13)  $\delta$ : 7. 17 (s, 1H), 7. 23-7. 31 (m, 2H), 7. 43-7. 47 (m, 2H), 7. 67-7. 70 (m, 1H), 7. 74 (dd, J=7. 9, 0. 8Hz, 1H), 7. 89 (dd, J=8. 2, 0. 8Hz, 1H), 7. 95 (s, 1H), 7. 97-8. 01 (m, 2H), 8. 06 (dt, J=1. 6, 8. 0Hz, 1H), 8. 30-8. 36 (m, 1H) ppmo

## [0051]

実施例 5 [2, 9-ジフェニルフェナントロリナト (N, N, C)]ペンタフルオロフェニル白金 (II) (例示化合物 1-13) の合成

実施例2の(2)と同様にして合成したペンタフルオロフェニル(1,5ーシクロオクタジエン)塩化白金(II)0.23g及び2,9ージフェニルフェナントロリン0.59gを仕込み、これに酢酸20mlを加え、80℃で2日間攪拌した。得られたオレンジ色の溶液を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:トルエン/クロロホルム=1/1)にて精製して本発明化合物(1-13)0.04gをオレンジ色の固体として得た。 収率:12.7%。  $^1$  H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)δ:6.70-6.53(m,1H),6.96(dt,J=1.4,7.4Hz,1H),7.02(dt,J=1.3,7.3Hz,1H),7.16-7.22(m,3H),7.45-7.47(m,2H),7.57(dd,J=7.6,1.6Hz,1H),7.80(d,J=8.4Hz,1H),7.89-7.93(m,2H),7.97(d,J=8.9Hz,1H),8.45(d,J=8.7Hz,1H),8.51(d

, J = 8.4 Hz, 1 H) ppm<sub>o</sub>

[0052]

#### 参考例1

図1に示す構成の有機EL素子を作製した。

ガラス基板(g)上に、陽極(I T O)(f)と、正孔輸送層(e)と、ホスト材料とドープ材料からなる発光層(d)と、正孔ブロック層(c)と、電子輸送層(b)及び陰極(A 1 / L i F ) (a ) とが、ガラス基板(g)側から順に形成されて構成されており、陽極(f)と陰極(a)には、それぞれリード線が接続されて陽極(f)と陰極(a)との間に電圧を印加できるようになっている。

陽極(f)はITO膜であり、ガラス基板(g)に被着されている。

正孔輸送層(e)は、下記化合物(α-NPD)

## 【化29】

$$\alpha$$
-NPD

を用い真空蒸着法にて、陽極(f)上に40nmの厚さで形成した。

ホスト材料とドープしたリン光発光材料を含む発光層(d)は、それぞれ下記化合物(CBP)

### 【化30】

及び実施例2で得られた化合物(1-1)

### 【化31】

の両者を用い、同時に真空蒸着法(ドープ3%)にて、正孔輸送層 (e)上に35 nmの厚さで形成した。

正孔プロッキング層(c)は、下記化合物(BCP)

## 【化32】

を用い、真空蒸着法にて、発光層(d)に40nmの厚さで形成した。

電子輸送層(b)は、Alqを真空蒸着法にて40nmの厚さで形成した。

陰極 (a) は、電子輸送層 (b) 側から順に、LiFを0.5nm、Alを160nm形成した積層体により構成した。なお、この参考例1に係る有機EL素子の有機化合物層及び陰極の各層を真空蒸着するときの真空度は $8\times10^{-5}$  Paであった。

得られた有機 E L素子の陽極(f)側にプラス、陰極(a)側にマイナスの電圧を印加したところ、表 1 に示すように、素子の発光量子効率は、輝度 1 0 0 c  $d/m^2$  において 3 . 2 %と高効率であった。更に、発光層(d)に用いた化合物(1-1)に起因する黄色~橙色発光(発光ピーク波長:5 5 4 n m)が得られた。

[0053]



### 【表1】

泉 子 No	索子構造				特性		
	正孔 輸送層	発光層	正孔 ブロッ ク層	電子輸送層	CIE色度点 @100cd/m²	外部量子 効率 @100cd/m <sup>1</sup> (%)	発光効率 @100cd/m <sup>1</sup> (lm/W)
1	α-NPD	3% (1-1) : CBP	BCP	Alq	0.48, 0.51	3.2	4.3

### [0054]

### 【発明の効果】

本発明に係る白金錯体はリン光発光材料として有用であり、種々の表示素子、 特に高効率の有機EL素子用材料の作製に適用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

### 【図1】

図1は、本発明の白金錯体を用いた有機EL素子の構成例を示す図である。

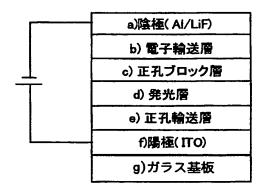
### 【符号の説明】

- (a) 第2電極(金属電極、陰極)
- (b) 電子輸送層
- (c) 正孔ブロック層
- (d) 発光層 (ホスト材料とドープ材料)
- (e) 正孔輸送層
- (f) 第1電極(透明電極、陽極)
- (g) ガラス基板

【書類名】

図面

【図1】



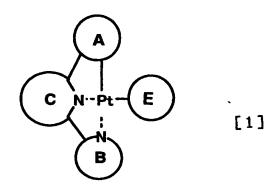
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えば発光素子用材料等として有用な、発光特性及び発光効率が極めて良好な新規白金錯体とその製造法の提供。

【解決手段】 一般式[1]

【化1】



(式中、環B及び環Cは、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい含窒素 芳香族複素環式基を示し、環A及び環Eは、それぞれ独立して、置換基を有して いてもよいアリール基、同芳香族複素環式基等を示す。)で表される白金錯体。

一般式 [2]

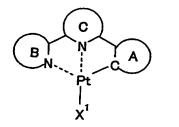
【化2】

(式中、Dは非共役ジエン化合物を示し、 $X^1$ はハロゲン原子を示す。)で表される白金ジエン錯体と、-般式  $\begin{bmatrix} 3 \end{bmatrix}$ 

# 【化3】

(式中、環B、環C及び環Aは前記と同じ。)で表される化合物とを反応させて、一般式[4]

【化4】



[4]

(式中、環A、環B、環C及び $X^1$ は前記と同じ。)で表される白金錯体とした後、これにアリールグリニャール試薬を作用させて上記白金錯体を製造する方法

【選択図】

なし

# 特願2003-083035

# 出願人履歴情報

### 識別番号

[000169466]

1. 変更年月日

1998年11月26日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都大田区蒲田5丁目37番1号 ニッセイアロマスクエア

17.18階

氏 名

高砂香料工業株式会社

2. 変更年月日

1999年 3月 4日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

氏 名

高砂香料工業株式会社